

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-41683

(43) 公開日 平成8年(1996)2月13日

(51) Int.Cl.⁶

C 2 5 D 7/00

識別記号

R

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-197532

(22) 出願日 平成6年(1994)7月30日

(71) 出願人 000000077

アキレス株式会社

東京都新宿区大京町22番地の5

(72) 発明者 田部井 正紀

群馬県佐波郡境町平塚1265

(54) 【発明の名称】 金属多孔体

(57) 【要約】

【目的】 電池電極材の用途として好適な、電極捲回時のトラブル（亀裂、破損、内部短絡）の発生を少なくすることができる金属多孔体を提供する。

【構成】 捲縮状繊維を含有する不織布シート層と連続気泡性合成樹脂フォームシート層とからなる積層シートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施し、金属多孔体として、さらに該金属多孔体を燃成して、金属のみからなる金属多孔体とする。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 捲縮状繊維を含有する不織布シート層と、連続気泡性合成樹脂フォームシート層とからなる積層シートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体。

【請求項2】 不織布シート表面を加熱溶融してなるシートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体。

【請求項3】 不織布シート表面を加熱溶融し、次いで該シートの溶融面に離型性シートを積層し、溶融部分の固化後、前記離型性シートを不織布シートより剥離し、次いで該不織布シートに金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体。

【請求項4】 連続気泡性合成樹脂フォームシート表面を加熱溶融してなるシートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体。

【請求項5】 連続気泡性合成樹脂フォームシート表面を加熱溶融し、次いで該フォームシートの溶融面に離型性シートを積層し、溶融部分の固化後、前記離型性シートを連続気泡性合成樹脂フォームシートより剥離し、次いで該フォームシートに金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体。

【請求項6】 連続気泡性合成樹脂フォームシート同士の積層体であって、相互の連続気泡性合成樹脂フォームシートの接合がフレームラミネート接合であり、かつ該接合部分が積層体の中心より外れて積層されてなる積層シートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電磁波シールド材、フィルター、触媒や、ニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池、燃料電池などの各種電池の電極などの用途に好適な金属多孔体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、このような用途に用いられる金属多孔体には、ベース材としてスライスしたウレタンフォームシート、不織布などが用いられている。ウレタンフォームシートは、三次元網状組織の骨格を有しており、金属多孔体は、ウレタンフォームシートの網状組織に予め導電化処理を施し、その骨格表面に所定厚みの金属メッキを施し三次元網状構造のものとし、必要に応じてさらにこれを加熱してウレタンフォームシート部分を除去して、金属のみからなる三次元網状構造のものとして得ら

2

れる。不織布をベース材に用いたときもその要領は同様である。そして、用途上二次電池の電極に用いられる場合には、ペースト状活物質がこの金属多孔体内に充填され、例えば渦巻き状に捲回して使用される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、渦巻き状に捲回した際には、ウレタンフォームシートをベース材としたものにあつては、外側に位置する金属多孔体部分の亀裂や破損の問題が発生し易く、また不織布をベース材としたものにあつては、ウレタンフォームシートをベース材としたものほどではないが、やはり外側に位置する金属多孔体部分の亀裂や破損の問題を有し、さらには、突出する毛羽状の金属繊維によるセパレータを貫通しての対極との接触による内部短絡の発生という問題を抱えている。

【0004】本発明は、これらの問題点を全て解決するべくなされたものであつて、特に電池電極材の用途として好適な、電極捲回時のトラブル（亀裂、破損、内部短絡）の発生を少なくすることのできる金属多孔体を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の金属多孔体は、捲縮状繊維を含有する不織布シート層と、連続気泡性合成樹脂フォームシート層とからなる積層シートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなることを要旨とする。

【0006】また本発明の金属多孔体は、金属メッキを施すベース材として、不織布シート表面を加熱溶融してなるシートを用いることをも要旨とする。

【0007】また本発明の金属多孔体は、金属メッキを施すベース材として、不織布シート表面を加熱溶融し、次いで該シートの溶融面に離型性シートを積層し、溶融部分の固化後、前記離型性シートを不織布シートより剥離して得た不織布シートを用いることをも要旨とする。

【0008】また本発明の金属多孔体は、金属メッキを施すベース材として、連続気泡性合成樹脂フォームシート表面を加熱溶融してなるシートを用いることをも要旨とする。

【0009】また本発明の金属多孔体は、金属メッキを施すベース材として、連続気泡性合成樹脂フォームシート表面を加熱溶融し、次いで該フォームシートの溶融面に離型性シートを積層し、溶融部分の固化後、前記離型性シートを連続気泡性合成樹脂フォームシートより剥離して得た連続気泡性合成樹脂フォームシートを用いることをも要旨とする。

【0010】また本発明の金属多孔体は、金属メッキを施すベース材として、連続気泡性合成樹脂フォームシート同士の積層体であつて、相互の連続気泡性合成樹脂フォームシートの接合がフレームラミネート接合であり、かつ該接合部分が積層体の中心より外れて積層されてな

る積層シートを用いることを要旨とする。

【0011】また本発明では、これら金属多孔体をさらに焼成して金属のみからなる金属多孔体とする形態も要旨とするものである。

【0012】本発明において、捲縮状繊維を含有する不織布シート層と、連続気泡性合成樹脂フォームシート層とからなる積層シートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体の形態のものについて説明する。上記不織布シート層中に含まれる捲縮状繊維としては、スパイラル状、コイル状など非直線形状の形態を有する繊維である。このような繊維としては、化学的刺激（例えば膨潤あるいは収縮を起こす溶剤との接触など）、物理的刺激（例えば引き伸ばして放すなど）、熱的刺激などにより捲縮する性質のものが好適である。例えば、熱収縮性の顕著な合成繊維、融点や軟化点あるいは伸びや復元力あるいは耐溶剤性能など種類の異なる2種以上の高分子化合物成分を、繊維の断面形状において規則的に配置した形態の、所謂偏芯させた芯鞘型繊維、バイラテラル型繊維、サイドバイサイド接合型繊維等の繊維に代表される複合繊維などが挙げられる。

【0013】かかる繊維の単繊維線度としては、特に制限されるものではないが、電池電極材などの用途には、得られる三次元網状構造の内部空隙率を高める意味から、好ましくは10デニール以下のものがよい。

【0014】この捲縮状繊維を含有する不織布シート層には、このような捲縮状繊維の他、非捲縮状繊維が混織されていてもよく、この場合捲縮状繊維の含有量は、少なくとも10%以上とするのが好ましい。

【0015】これら捲縮状繊維および非捲縮状繊維としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系繊維、6-ナイロン、66-ナイロンなどのポリアミド系繊維、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン酢酸ビニル共重合体などのオレフィン系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、アクリル系繊維、再生セルロース系繊維、ポリフルオロエチレン系繊維、カーボン繊維などから適宜選択される。

【0016】連続気泡性合成樹脂フォームシート層は、三次元網状組織の骨格をもった、ポリウレタンフォーム、ポリ塩化ビニルフォーム、ポリエチレンフォーム、ポリプロピレンフォーム等の合成樹脂フォームをスライス等してシート状にしたものが使用できる。

【0017】本発明においては、この連続気泡性合成樹脂フォームシートと先の捲縮状繊維を含有する不織布シートを積層させて、金属メッキを施すベース材とする。なお、この場合の積層手段に特に制限はなく、接着剤を介して積層する方法でも、ニードルパンチングによる結合方法でも、火炎によって一方もしくは双方のシートの接合面を溶融し張り合わせる、所謂フレームラミネート法等の任意の方法を採用できる。また、積層シートにお

ける積層シートの総厚み並びに積層される各層の厚みについても特に制限はないが、電池電極材としての用途の場合には、積層シートの総厚みとしては、0.5~4mm程度のものが要求される。

【0018】そしてこの場合には、捲縮状繊維を含有する不織布シート層の厚みを、連続気泡性合成樹脂フォームシート層の厚みより薄くしてペースト状活物質の充填量の増大をはかることが好ましい態様と言える。かくして得られたベース材としての積層シートには、金属メッキが施される。本発明において、メッキされる金属としての制限は特になく、ニッケル、銅、カドミウム、亜鉛、鉄、鉛、銀などの他、メッキ可能な金属は全て適用できる。金属メッキは、直接対象物に金属蒸着する方法や、カーボン、金属粉末などを適当なバインダーにより液状化した塗料、導電性樹脂溶液などの導電性材料を塗布、含浸して導電性を付与する方法、あるいは銀鏡反応による無電解メッキ法で導電性を付与する方法などにて、ベース材に予め導電化処理を施し、この後、電解メッキによってベース材表面に金属を析出させる方法などが適用できる。

【0019】このようにして得られた金属多孔体は、好ましくはさらに焼成され、金属のみからなる金属多孔体の形態を取り得る。金属付着量としては、メッキする金属の種類、メッキの程度にもよるが、多孔性を阻害しない範囲であれば自由に選ぶことができる。通常、焼成後、100~1500g/m²の範囲で選択される。

【0020】本発明において、焼成は用途によっては大気中でもよいが、酸化皮膜を嫌う用途には還元性雰囲気、真空性雰囲気下で加熱処理するのがよい。還元性雰囲気下で行う場合、例えば水素を若干含む窒素雰囲気中で温度700~1200℃で30~120分ほど加熱処理することで、内部の合成樹脂フォームや不織布を加熱分解することができ焼成が完了する。

【0021】次に、本発明において、不織布シート表面を加熱溶融してなるシートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体の形態のものについて説明する。上記不織布シートは、先に説明した捲縮状繊維を含有する不織布シートであっても、また一般の非捲縮状繊維の不織布シートであってもよく、特に限定されるものではない。本発明においては、かかる不織布の表面を加熱溶融するのであるが、その溶融手段としては、加熱ロールや加熱板に不織布を圧接ないし軽く接触させ不織布表面を溶融させる方法、火炎を接炎し不織布表面を溶融させる方法などが適切である。この場合、使用する不織布を構成する繊維として軟化点の低いものを選定しておけば、加熱溶融に要する熱エネルギーの節約や加熱溶融時間の短縮化がはかれるので好ましいものと言える。この加熱溶融によって、不織布の表面は、突出していた突起状繊維が倒伏し、ウェーブ表面に

5

固着したり、焼失や縮みにより突起状繊維はほぼ皆無状態となる。また繊維同士が互いに溶合しあって一体化する部分もあり、表面部分以外の箇所より強固になる傾向を示す。このようにして得られた不織布シートをベース材として、後は先に説明したと同様に金属メッキ処理を施し、あるいはさらに焼成して金属多孔体を得る。

【0022】次に、本発明において、不織布シート表面を加熱溶融し、次いで該シートの溶融面に離型性シートを積層し、溶融部分の固化後、前記離型性シートを不織布シートより剥離し、次いで該不織布シートに金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体の形態のものについて説明する。不織布シート表面を加熱溶融する手段は先に説明した事項と同様であり、次いで本発明においては、不織布シートの溶融面に、例えばポエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、フッ素樹脂フィルム、あるいはこれらフィルムを紙などの基材シートにラミネートした離型性シートを張り合わせる。次いで、不織布シートの加熱溶融部分が固化した後、この離型性シートを不織布シートより剥離する。この形態における不織布の表面は、特に先の火炎を接炎し不織布表面を溶融させるだけの方法に比較して、不織布の表面の平滑性において優位である。これは、不織布シート表面の加熱溶融部分が完全に固化するまで離型性シートが接しており、強制的に表面状態をコントロールすることにより、突起状繊維の存在をさらに皆無状態とし、場合によっては、表面のウェーブの凹凸をも面修正してくれるからであろう。しかして得られた不織布シートをベース材として、後は先に説明したと同様に金属メッキ処理を施し、あるいはさらに焼成して金属多孔体を得る。

【0023】次に、本発明において、連続気泡性合成樹脂フォームシート表面を加熱溶融してなるシートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体の形態のものについて説明する。この発明において用いる連続気泡性合成樹脂フォームシートとしては、三次元網状組織の骨格をもった、ポリウレタンフォーム、ポリ塩化ビニルフォーム、ポリエチレンフォーム、ポリプロピレンフォーム等の合成樹脂フォームをスライス等してシート状にしたものが使用できる。連続気泡性合成樹脂フォームシート表面を加熱溶融する手段は先に説明した事項と同様のものが採択できるが、特にこの場合には、その溶融手段としては、火炎を接炎し連続気泡性合成樹脂フォームシート表面を溶融させる方法が適切である。この加熱溶融によって、連続気泡性合成樹脂フォームシートの表面は、三次元網状組織の骨格のそれぞれが溶縮し、あるいは互いに溶合しあって樹脂化して、表面部分以外の箇所より強固になる傾向を示す。このようにして得られた連続気泡性合成樹脂フォームシートをベース材として、後は先に説明したと同様に金属メ

6

ッキ処理を施し、あるいはさらに焼成して金属多孔体を得る。

【0024】次に、本発明において、連続気泡性合成樹脂フォームシート表面を加熱溶融し、次いで該フォームシートの溶融面に離型性シートを積層し、溶融部分の固化後、前記離型性シートを連続気泡性合成樹脂フォームシートより剥離し、次いで該フォームシートに金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体の形態のものについて説明する。連続気泡性合成樹脂フォームシート表面を加熱溶融する手段は先に説明した事項と同様であり、次いで本発明においては、連続気泡性合成樹脂フォームシートの溶融面に、例えばポエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、フッ素樹脂フィルム、あるいはこれらフィルムを紙などの基材シートにラミネートした離型性シートを張り合わせる。次いで、連続気泡性合成樹脂フォームシートの加熱溶融部分が固化した後、この離型性シートを連続気泡性合成樹脂フォームシートより剥離する。この形態における連続気泡性合成樹脂フォームシートの表面は、特に先の火炎を接炎し連続気泡性合成樹脂フォームシート表面を溶融させるだけの方法に比較して、連続気泡性合成樹脂フォームシートの表面の平滑性において優位である。これは、連続気泡性合成樹脂フォームシート表面の加熱溶融部分が完全に固化するまで離型性シートが接しており、強制的に表面状態をコントロールすることにより、表面の付陸をも修正してくれるからであろう。しかして得られた連続気泡性合成樹脂フォームシートをベース材として、後は先に説明したと同様に金属メッキ処理を施し、あるいはさらに焼成して金属多孔体を得る。

【0025】次に、本発明において、連続気泡性合成樹脂フォームシート同士の積層体であって、相互の連続気泡性合成樹脂フォームシートの接合がフレームラミネート接合であり、かつ該接合部分が積層体の中心より外れて積層されてなる積層シートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体の形態のものについて説明する。連続気泡性合成樹脂フォームシートは先に説明したものと同様のものが使用できる。この発明においては連続気泡性合成樹脂フォームシート同士を、プロパンやブタンなどの石油系ガスなどの火炎にて一方もしくは双方のシートの接合面を溶融し、粘性が消失する前に張り合わせるフレームラミネート接合を採用するものであり、かつその接合部分は積層体の中心より外して積層させるものである。しかして得られた積層シートをベース材として、後は先に説明したと同様に金属メッキ処理を施し、あるいはさらに焼成して金属多孔体を得る。このように火炎による溶融で層変化が起こっている接合部分を積層体の中心より外して存在させることによって、連続気泡性合成樹脂フォームシートひいて

7

は金属メッキを施した金属多孔体の表裏で曲げに対する強度が異なってくる。この傾向は接合部分が積層体の中心から外れるに従って顕著となる。

【0026】

【作用】本発明において、捲縮状繊維を含有する不織布シート層と、連続気泡性合成樹脂フォームシート層とからなる積層シートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体の形態のものは、捲縮状繊維が不織布を構成する繊維同士の交絡を高め表面に突出する毛羽を抑え、曲げ応力に対してもスパイラル状、コイル状など非直線形状の形態を有する金属化繊維の存在により耐性を呈するものと思われる。

【0027】本発明において、不織布シート表面を加熱溶解してなるシートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体の形態のものは、不織布シート表面を加熱溶解することによって、表面に突出していた突起状繊維が倒伏し、ウェーブ表面に固着したり、焼失や縮みにより突起状繊維はほぼ皆無状態となり、また繊維同士が互いに溶合しあって一体化して、表面部分以外の箇所より強固になる傾向にある。

【0028】本発明において、不織布シート表面を加熱溶解し、次いで該シートの溶融面に離型性シートを積層し、溶融部分の固化後、前記離型性シートを不織布シートより剥離し、次いで該不織布シートに金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体の形態のものは、不織布シート表面が加熱溶解されることによって、表面に突出していた突起状繊維が倒伏し、ウェーブ表面に固着したり、焼失や縮みにより突起状繊維はほぼ皆無状態となり、また繊維同士が互いに溶合しあって一体化して、表面部分以外の箇所より強固なる傾向にあると共に、離型性シートが強制的に表面状態をコントロールすることにより、突起状繊維の存在をさらに皆無状態とし、場合によっては、表面のウェーブの凹凸をも面修正してくれるためか、表面の平滑性に優れるものとなる。

【0029】本発明において、連続気泡性合成樹脂フォームシート表面を加熱溶解してなるシートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなる金属多孔

8

体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体の形態のものは、加熱溶解によって、連続気泡性合成樹脂フォームシートの表面は、三次元網状組織の骨格のそれぞれが溶縮し、あるいは互いに溶合しあって樹脂化して、表面部分以外の箇所より強固になる傾向にある。

【0030】本発明において、連続気泡性合成樹脂フォームシート表面を加熱溶解し、次いで該フォームシートの溶融面に離型性シートを積層し、溶融部分の固化後、前記離型性シートを連続気泡性合成樹脂フォームシートより剥離し、次いで該フォームシートに金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体の形態のものは、加熱溶解によって、連続気泡性合成樹脂フォームシートの表面は、三次元網状組織の骨格のそれぞれが溶縮し、あるいは互いに溶合しあって樹脂化して、表面部分以外の箇所より強固になる傾向にあると共に、離型性シートが強制的に表面状態をコントロールすることにより、表面の連続気泡性合成樹脂フォームシートの付陸をも面修正してくれるためか、表面の平滑性に優れるものとなる。

【0031】本発明において、連続気泡性合成樹脂フォームシート同士の積層体であって、相互の連続気泡性合成樹脂フォームシートの接合がフレームラミネート接合であり、かつ該接合部分が積層体の中心より外れて積層されてなる積層シートをベース材として、該ベース材に金属メッキを施してなる金属多孔体、あるいは該金属多孔体をさらに焼成してなる金属多孔体の形態のものは、火災による溶融で層変化が起こっている接合部分を積層体の中心より外して存在させることによって、連続気泡性合成樹脂フォーム積層シートひいては金属メッキを施した金属多孔体の表裏で曲げに対する強度を異ならしめるものとなる。

【0032】

【発明の効果】本発明の金属多孔体は、曲げ加工を要求される場合であっても、外側の金属多孔体部分では、十分な強度を確保しており、亀裂や破損といった事態を低減でき、また毛羽状の金属突出部がなく、品質的に優れたものであって、電池電極材の他、種々の用途に好適である。

40